PCT INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C08F 220/34, A01N 33/12

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/69935

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

23. November 2000 (23.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/02782

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. März 2000 (30.03.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 21 897.8

12. Mai 1999 (12.05.99)

DE

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Mari (DE).

(72) Erfinder; und
 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERSBACH, Peter [DE/DE]; Zum Beuel 14, D-51570 Windeck (DE).
 SOSNA, Friedrich [DE/DE]; Holunderweg 4, D-46286 Dorsten (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVA-TION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Patente – Marken, Bau 1042 – PB 15, D-45764 Marl (DE).

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING INHERENTLY MICROBICIDAL POLYMER SURFACES
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG INHÄRENT MIKROBIZIDER POLYMEROBERFLÄCHEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing antimicrobial polymers by polymerizing aliphatically unsaturated monomers that are at least mono-functionalized with a tertiary amino group. The antimicrobial polymers produced according to the invention can be used as a microbicidal coating on e.g. hygiene products or in the area of medicine, or in paints or protective coats.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren durch Polymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind. Die erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Beschichtung u. a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

WO 00/69935 PCT/EP00/02782

Verfahren zur Herstellung inhärent mikrobizider Polymeroberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere durch Polymerisation von aminofunktionalisierten Monomeren und die Verwendung der so hergestellten antimikrobiellen Polymere.

Desweiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere durch Pfropfpolymerisation von aminofunktionalisierten Monomeren auf einem Substrat und die Verwendung der so hergestellten antimikrobiellen Substrate.

10

15

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

30

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

5

10

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige "minimale inhibitorische Konzentration," (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homound Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden

25

20

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wir a same Polymere zu entwickeln. Diese sollen ggf. als Beschichtung die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

30 Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Polymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind, Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel

und physikalische Beanspruchung nicht angegriffen wird und keine Migration zeigen. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen
5 Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatisch ungesättigte Monomere, die mindestens
einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind, polymerisiert werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren können einen Kohlenwasserstoffrest von bis zu 50, bevorzugt bis zu 30, besonders bevorzugt bis zu 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Substituenten der Aminogruppe können aliphatische oder vinylische Kohlenwasserstoffreste wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Acrylreste oder cyclische Kohlenwasserstoffreste wie substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Cyclohexylreste mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen aufweisen. Weiterhin kann die Aminogruppe auch durch Ketooder Aldehydgruppen wie Acryloyl- oder Oxogruppen substituiert sein.

Um eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, sollten die erfindungsgemäß eingesetzten Monomere eine Molmasse von unter 900, bevorzugt unter 550 g/mol aufweisen.

20

10

15

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte, aliphatische ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel

$R_1 N R_2 R_3$

25

30

mit R_1 :

Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

 R_2, R_3 :

Verzweigter, unverzweigter, oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind,

eingesetzt werden.

10

15

20

25

Als Monomerbausteine eignen sich alle aliphatisch ungesättigten Monomere, die zumindest eine tertiäre Aminofunktion besitzen, wie z.B. Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacryl-säure-3-dimethylaminopropylamid, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, oder Acrylsäure-3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylester.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch durch Polymerisation der mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten Monomere auf einem Substrat durchgeführt werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Polymer auf dem Substrat erhalten.

Als Substratmaterialien eigenen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z.B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die antimikrobiellen Polymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit einem mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe eingesetzt werden.

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfpolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise ist die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung,

15

20

30

Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung der γ-Strahlung, eingesetzte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170- 400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

Die Aktivierung der Standardpolymeren mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder γ-Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

WO 00/69935 PCT/EP00/02782 6

Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönsheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen behandelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

10

25

30

Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach 15 durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind, gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Weitere Lösungsmittel sind beispielsweise Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, 20 Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Lösungen Monomerengehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als $0.1~\mu m$ betragen können.

Die Propfpolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgebrachten Monomeren kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern

sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

Weiterhin läßt sich eine Pfropfpolymerisation auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfropfpolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiatormolekülen beruht.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können weitere aliphatisch ungesättigte Monomere, neben den durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten Monomeren, verwendet werden. So kann als Monomerenmischung ein mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiertes aliphatisch ungesättigtes Monomer mit Acrylaten oder Methacrylaten, z. B. Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketonen, Vinylessigsäure, Vinylacetaten oder Vinylestern eingesetzt werden.

15

5

10

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten antimikrobiellen Polymere aus aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind, zeigen auch ohne Pfropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten.

20

Wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Pfropfung direkt auf der Substratoberfläche angewendet, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone, α-Hydroxyketone, Dimethylketale und und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder γ-Strahlung erfolgen.

30

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen

Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäß hergestellten Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlagen, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen und -behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

15

20

25

10

Die erfindungsgemäß hergestellten Polymere oder Pfropfcopolymere können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäß hergestellten Polymere oder Pfropfpolymere sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- 30 Maschinenteile: Klimaanlagen, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
 - Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate

Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der mit erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymeren an der Oberfläche modifizierten von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Herstellung Polymersubstrate zur Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Kämme Toilettensitze, Zahnbürsten, beispielsweise Hygieneerzeugnisse sind Verpackungsmaterialien Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

20

25

10

15

Beispiel 1:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 1a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 1 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

10

15

Beispiel 1b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 1 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10⁴ abgefallen.

Beispiel 2:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung 20 einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g Methacrylsäure-3dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit 25 der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet. 30

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 2a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 2 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

10

15

Beispiel 2b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 2 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10⁴ abgefallen.

Beispiel 3:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung 20 einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Acrylsäure-3g auf 3 Mischung einer ml mit 20 Schutzgasgegenstrom dimethylaminopropylester (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit 25 der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet. 30

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 3a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 3 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

10

Beispiel 3b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 3 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

Beispiel 4:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich), 2 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 95 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropstem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 4a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 4 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

10

15

25

30

Beispiel 4b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 4 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10³ abgefallen.

Beispiel 5:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 2 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 95 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropstem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 5a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

10

20

Beispiel 5b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10⁷ auf 10³ abgefallen.

Zusätzlich zur oben beschriebenen mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Zellen von Pseudomonas aeruginosa und Staphylococcus aureus zeigten alle Proben ebenfalls eine mikrobizide Wirkung gegenüber Zellen von Klebsiella pneumoniae, Escherichia coli, Rhizopus oryzae, Candida tropicalis und Tetrahymena pyriformis

Patentansprüche:

- Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren, dadurch gekennzeichnet,
- daß aliphatisch ungesättigte Monomere, die mindestens einfach durch eine tertiäre 5 Aminogruppe funktionalisiert sind, polymerisiert werden.
 - 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
- daß durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte aliphatische ungesättigte 10 Monomere der allgemeinen Formel

$R_1 N R_2 R_3$

15

20

 \mathbf{R}_1 : mit

Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

 R_2 , R_3 :

Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei R2 und R₃ gleich oder verschieden sind,

eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, 25

dadurch gekennzeichnet,

daß die Polymerisation mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 30

dadurch gekennzeichnet,

daß die Polymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Polymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung,
 Koronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ-Strahlung aktiviert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,

15

daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photosensibilisator aktiviert wird.

- 8. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.
- 9. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.
- 10. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen
 25 Polymeren zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.
 - 11. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von Lacken, Schutzanstrichen oder Beschichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



PCT/E 0/02782

CLASSIFIC PC 7	CATION OF SUBJECT MATTER C08F220/34 A01N33/12		
		n and IPC	
	nternational Patent Classification (IPC) or to both national classification		
FIELDS SI inimum docu PC 7	EARCHED umentation searched (classification system followed by classification s COSF	symbols)	
	on searched other than minimum documentation to the extent that suc	h documents are included	i in the fields searched
Electronic da	ta base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, sea	arch terms used)
WPI Dat			
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele-	vanii passagee	
X	EP 0 204 312 A (E.I. DU PONT DE N AND CO.) 10 December 1986 (1986-1 claims 1,4	EMOURS 2-10)	1-11
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04)		1
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application claim 1		
A	WO 91 12282 A (H.B. FULLER LICENS FINANCING INC.) 22 August 1991 (1991-08-22)	SING &	
	Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed in annex.
			international filing date
"A" doc	al categories of cited documents : current defining the general state of the art which is not onsidered to be of particular relevance	or priority date an cited to understan invention	olished after the international filing date and not in conflict with the application but not the principle or theory underlying the cultural relevance; the claimed invention lead povel or cannot be considered to
"E" ear	tier document but published on or after the international ing date	involve an inventi	ive step when the document is taken alone
"O" do	tation or other special reason (as specified) tation or other special reason (as specified) tournent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be consid document is com ments, such com in the art.	hbined with one or more other such docu- hbination being obvious to a person skilled
P do	ther means cument published prior to the international filing date but ater than the priority date claimed	*& * document membe	er of the same patent family of the international search report
Date o	of the actual completion of the international search	02/08/	
Name	13 July 2000 and mailing address of the ISA	Authorized office	
Name	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwen	nberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nation on patent family members

onal Application No T/EP 00/02782

Patent documen				_ CI/E	P 00/02782
cited in search rep	ort	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 204312		10-12-1986	US AU BR CA DE DK IL IN JP NO NZ	4708870 A 584427 B 5809286 A 8602524 A 1271893 A 3673244 D 258486 A 78979 A 166373 A 61282304 A 862189 A 216359 A	24-11-1987 25-05-1989 11-12-1986 27-01-1987 17-07-1990 13-09-1990 04-12-1986 29-04-1990 21-04-1990 12-12-1986 04-12-1986 29-08-1989
DE 19646965	A 	04-06-1998	DE AU WO EP	19654897 A 5051498 A 9821253 A 0938511 A	04-06-1998 03-06-1998 22-05-1998 01-09-1999
EP 862859	A 	09-09-1998	DE CA JP NO	19709076 A 2231120 A 10251340 A 980980 A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998
WO 9112282	A	22-08-1991	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



A. KLASSIFI IPK 7	ZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTÄNDES C08F220/34 A01N33/12				
	mationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifil	kation und der IPK			
B. RECHERO	CHIERTE GEBIETE				
IPK 7	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) ${\tt C08F}$				
	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowei				
Während der	rinternationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nam	e der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)		
WPI Dat	ca e e e e e e e e e e e e e e e e e e e				
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		Data Assessab No.		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe d	er in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
Х	EP 0 204 312 A (E.I. DU PONT DE NE AND CO.) 10. Dezember 1986 (1986-1 Ansprüche 1,4	MOURS 2-10)	1-11		
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4. Juni 1998 (1998-06-04)		·		
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1		1		
A	WO 91 12282 A (H.B. FULLER LICENSI FINANCING INC.) 22. August 1991 (1991-08-22)	ING &			
	nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie			
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : Ar Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach der Veröffentlichung werden werden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung dieser Veröndung über verden verden verden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander verden, wern die Veröffentlichung dieser Veröndung über verden verden verden verden verden verden verden verden verden verden					
Datum de	s Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen	Len len le ibena le		
	13. Juli 2000	02/08/2000			
Name und	d Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter			
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C			

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

zur selben Patentfamilie gehören

nales Aktenzeichen
/EP 00/02782

1 5			T T			/ [00/02/82
ngeführt	cherchenberic tes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		Aitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP .	204312	Α	10-12-1986	US	4708870	Α	24-11-1987
				AU	584427	В	25-05-1989
				AU	5809286	Α	11-12-1986
				BR	8602524	Α	27-01-1987
				CA	1271893	Α	17-07-1990
				DE	3673244	D	13-09-1990
				DK	258486	Α	04-12-1986
				IL	78979	Α	29-04-1990
				IN	166373	Α	21-04-1990
				JP	61282304	Α	12-12-1986
				NO	862189	Α	04-12-1986
			*	NZ 	216359	Α	29-08-1989
DE :	19646965	Α	04-06-1998	DE	19654897	A	04-06-1998
				AU	5051498	Α	03-06-1998
				WO	9821253	Α	22-05-1998
		· 		EP.	0938511	Α	01-09-1999
EP 8	362859	Α	09-09-1998	DE	19709076	Α	10-09-1998
				CA	2231120	A	06-09-1998
				JP	10251340	A	22-09-1998
				NO	980980	A	07-09-1998
WO 9	112282	Α	22-08-1991	KEIN	 E		